

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
31 janvier 2002 (31.01.2002)

PCT

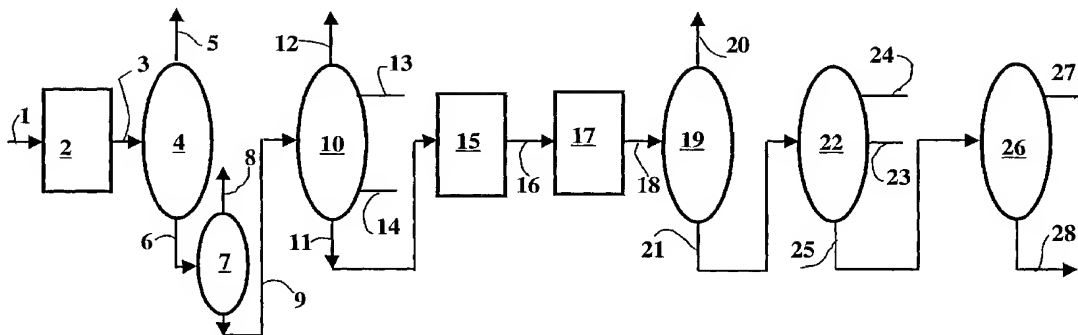
(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/08363 A1**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**C10G 65/04, 65/08**
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02390
- (22) Date de dépôt international : 23 juillet 2001 (23.07.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
00/09812 26 juillet 2000 (26.07.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BENAZZI, Eric** [FR/FR]; 44, rue le Val Sablons, F-78400 Chatou (FR). **GUERET, Christophe** [FR/FR]; 43, grande rue de la Plaine, F-69560 Saint Romain en Gal (FR). **MARION, Pierre** [FR/FR]; 15, rue Louis Barthou, F-92160 Antony (FR). **BILLON, Alain** [FR/FR]; 24, boulevard d'Angleterre, F-78110 le Vesinet (FR).
- (74) Mandataire : **ANDREEFF, François**; Institut Francais du Petrole, 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).
- (81) États désignés (national) : BR, CZ, JP, KR, NO, US.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: FLEXIBLE METHOD FOR PRODUCING OIL BASES AND DISTILLATES FROM FEEDSTOCK CONTAINING HETEROATOMS

(54) Titre : PROCEDE FLEXIBLE DE PRODUCTION DE BASES HUILES ET DE DISTILLATS MOYENS A PARTIR DE CHARGE CONTENANT DES HETEROATOMES



(57) Abstract: The invention concerns an improved method for making oil bases and in particular of very high quality oils that is having a high viscosity index (VI), low aromatic content, good UV stability, and low flow point, from fractions having an initial boiling point higher than 340 °C, while optionally simultaneously producing very high quality middle distillates ( in particular diesel oil, kerosene), that is having low aromatic content and a low flow point. More precisely, the invention concerns a flexible method for producing oil base and middle distillates from a feedstock containing heteroatoms, that is containing more than 200 ppm by weight of nitrogen and more than 500 ppm by weight of sulphur. The method comprises at least a hydrotreating step, at least a zeolite catalyst dewaxing step, at least a hydrofinishing step.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé amélioré de fabrication d'huiles de base et notamment d'huiles de très haute qualité c'est à dire possédant un haut indice de viscosité (VI), une faible teneur en aromatiques, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement, à partir de coupes pétrolières ayant un point initial d'ébullition supérieur à 340°C, avec éventuellement simultanément la production de distillats moyens (gasoils, kérosène notamment) de très haute qualité, c'est-à-dire possédant une faible teneur en aromatiques et un faible point d'écoulement. Plus précisément, l'invention concerne un procédé flexible de production de base d'huiles et de distillats moyens à partir d'une charge contenant des hétéroatomes, c'est-à-dire contenant plus de 200ppm pds d'azote et plus de 500ppm pds de soufre. Le procédé comprend au moins une étape d'hydroraffinage, au moins une étape de déparaffinage catalytique sur zéolithe au moins une étape d'hydrofinition.



WO 02/08363 A1



**(84) États désignés (régional) :** brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

**PROCÉDÉ FLEXIBLE DE PRODUCTION DE BASES HUILES ET DE  
DISTILLATS MOYENS A PARTIR DE CHARGE CONTENANT DES  
HÉTÉROATOMES**

La présente invention décrit un procédé amélioré de fabrication d'huiles de base de très haute qualité c'est à dire possédant un haut indice de viscosité (VI), une faible teneur en aromatiques, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement, à partir de coupes pétrolières ayant un point initial d'ébullition supérieur à 340°C, avec éventuellement simultanément la production de distillats moyens (gasoils, kérosène notamment) de très haute qualité, c'est-à-dire possédant une faible teneur en aromatiques et un faible point d'écoulement.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé flexible de production de base d'huiles et de distillats moyens à partir d'une charge contenant des hétéroatomes (par ex. N, S, O... et de préférence dépourvue de métaux), c'est-à-dire contenant plus de 200ppm pds d'azote et plus de 500ppm pds de soufre. Le procédé comprend au moins une étape d'hydrorafinage, au moins une étape de déparaffinage catalytique sur zéolithe et au moins une étape d'hydrofinition.

20

**Art antérieur**

Le brevet US-5, 976, 354 décrit un procédé de production d'huiles comprenant ces 3 étapes.

La première étape réalise la déazotation et la désulfuration de la charge en présence d'un catalyseur à base de métal non noble des groupes VIII et/ou VI B et de support alumine ou silice-alumine, les catalyseurs préférés étant préparés par imprégnation du support préformé.

L'effluent obtenu, après strippage des gaz, est traité dans l'étape de déparaffinage catalytique sur catalyseur à base de zéolithe ZSM-5, ZSM-35 ou de tamis moléculaire type SAPO, le catalyseur contenant également au moins un métal catalytique hydrogénant. Le procédé se termine par une étape d'hydrofinition pour réaliser la saturation des aromatiques à l'aide d'un catalyseur comprenant des oxydes Pt et Pd sur alumine, ou bien à l'aide d'un catalyseur préféré à base de zéolithe Y.

Dans une communication de D.V. Law au 7<sup>th</sup> Refinery Technology Meeting de Bombay, 6-8 décembre 1993, un procédé de production d'huiles et de distillats moyens est décrit.

5 Il comprend une première étape d'hydrocraquage réalisant une déazotation, un craquage des composants à bas VI (indice de viscosité) et un réarrangement (saturation d'aromatiques, ouverture de cycle naphténique) produisant des composés à haut VI.

10 Cette étape est conduite en présence d'un catalyseur de type cogel présentant une forte dispersion uniforme en élément hydrogénant et une distribution unique des tailles de pores. De tels catalyseurs sont dits nettement supérieurs aux catalyseurs obtenus par imprégnation du support. Un exemple est le catalyseur ICR106. L'effluent obtenu est distillé, les coupes naphta, jet fuel, diesel sont séparées ainsi que les gaz, et les fractions restantes (neutral oils et  
15 bright stock) sont traitées en déparaffinage catalytique.

Dans cette étape est réalisée une isomérisation des n-paraffines sur un catalyseur ICR404. Le procédé se termine également par une étape d'hydrofinition.

20 Autre information n'est donnée sur la mise en œuvre des étapes de déparaffinage et d'hydrofinition. Il est indiqué que le VI de l'huile finale augmente selon la teneur en cires de la charge et selon la sévérité de l'hydrocraquage.

25

### **Objet de l'invention**

La demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point d'un procédé amélioré de fabrication d'huiles lubrifiantes et notamment d'huiles de très haute qualité.

30

La présente invention porte donc sur un enchaînement de procédés pour la fabrication conjointe d'huiles de bases de très haute qualité et de distillats moyens (gasoils notamment) de très haute qualité, à partir de coupes pétrolières ayant un point initial d'ébullition supérieur à 340°C. Les huiles  
35 obtenues possèdent un haut indice de viscosité VI, une faible teneur en aromatiques, une faible volatilité, une bonne stabilité UV et un faible point

d'écoulement.

La présente demande propose un procédé alternatif aux procédés de l'art antérieur qui, par un choix particulier des catalyseurs et des conditions, permet  
5 de produire des huiles et des distillats moyens de bonne qualité, dans des conditions douces et avec des durées de cycle importantes.

En particulier et contrairement aux enchaînements de procédé usuels ou issus de l'état de l'art antérieur, ce procédé n'est pas limité dans la qualité des  
10 produits huiles qu'il permet d'obtenir ; en particulier, un choix judicieux des conditions opératoires permet d'obtenir des huiles blanches médicinales (c'est-à-dire d'excellentes qualités).

Plus précisément, l'invention concerne un procédé pour la production d'huiles  
15 et de distillats moyens à partir d'une charge contenant plus de 200ppm poids d'azote et plus de 500ppm poids de soufre, et dont au moins 20% volume bout au-dessus de 340°C, comportant les étapes suivantes :

- (a) hydrosourçage de la charge, réalisé à une température de 330°-450°C, sous  
20 une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-10h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000, et en présence d'un catalyseur amorphe comprenant un support et au moins un métal non-noble du groupe VIII, au moins un métal du groupe VI B, et au moins un élément dopant choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium,
- 25 (b) à partir de l'effluent obtenu dans l'étape (a) séparation d'au moins les gaz et les composés à point d'ébullition inférieur à 150°C,
- (c) déparaffinage catalytique d'une partie au moins de l'effluent à l'issue de l'étape (b) et qui contient des composés à point d'ébullition supérieur à 340°C, réalisé à une température de 200-500°C, sous une pression totale  
30 de 1-25MPa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50h<sup>-1</sup>, avec 50-2000l d'hydrogène/l de charge, et en présence d'un catalyseur comprenant

au moins un élément hydro-déshydrogénant et au moins un tamis moléculaire,

(d) hydrofinition d'une partie au moins de l'effluent issu de l'étape (c) réalisé à une température de 180-400°C, sous une pression de 1-25MPa, avec une  
5 vitesse volumique horaire de 0,05-100h<sup>-1</sup>, en présence de 50-2000l d'hydrogène/l de charge, et en présence d'un catalyseur amorphe pour l'hydrogénation des aromatiques comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant et au moins un halogène.

(e) séparation de l'effluent obtenu dans l'étape (d) pour obtenir au moins une  
10 fraction huile.

Généralement l'effluent issu du traitement d'hydrofinition est soumis à une étape de distillation comprenant une distillation atmosphérique et une distillation sous vide de façon à séparer au moins une fraction huile à point  
15 initial d'ébullition supérieur à 340°C, et qui de préférence, présente un point d'écoulement inférieur à -10°C, une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %, et un VI supérieur à 95, une viscosité à 100°C d'au moins 3cSt (soit 3mm<sup>2</sup>/s) et de façon à séparer éventuellement au moins une fraction distillat moyen de préférence, présentant un point d'écoulement  
20 inférieur ou égal -10°C et de préférence -20°C, une teneur en aromatiques d'au plus 2 % pds et une teneur en polyaromatiques d'au plus 1 % poids.

### **Description détaillée de l'invention**

Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

#### **Etape (a) : Hydrorafinage**

La charge hydrocarbonée à partir de laquelle les huiles et éventuellement les distillats moyens de haute qualité, sont obtenus contient au moins 20% volume bouillant au-dessus de 340°C.

Des charges très variées peuvent donc être traitées par le procédé.

La charge peut être par exemple des distillats sous vide issus de la distillation

directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, ou provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide), des résidus d'hydrocraquage ou encore la charge peut être une huile désasphaltée, ou encore tout mélange des charges précédemment citées. La liste ci-dessus n'est pas limitative. En général, les charges convenant pour l'objectif huiles ont un point initial d'ébullition supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C.

La teneur en azote de la charge est généralement supérieure à 200ppm poids, de préférence supérieure à 400 ppm poids et de manière encore plus préférée supérieure à 500 ppm poids. La teneur soufre de la charge est généralement supérieure à 500ppm poids et le plus souvent supérieure à 1% poids.

La charge, comprenant éventuellement un mélange des charges précédemment citées, est dans un premier temps soumise à un hydrosolubilisation, durant lequel, elle est mise en contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur comportant un support amorphe et au moins un métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante assurée par exemple par au moins un élément du groupe VI B et au moins un élément du groupe VIII, à une température comprise entre 330 et 450°C, de préférence 360-420°C, sous une pression comprise entre 5 et 25 Mpa, de préférence inférieure à 20Mpa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 10 h<sup>-1</sup> et avantageusement entre 0,1 et 6 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,3-3h<sup>-1</sup>, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000.

Au cours de la première étape, l'emploi d'un catalyseur privilégiant l'hydrogénation par rapport au craquage, utilisé dans des conditions thermodynamiques et cinétiques appropriées, permet une réduction importante de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés. Dans ces conditions, la majeure partie des produits azotés et soufrés de la charge sont également transformés. Cette opération permet donc d'éliminer en grande partie deux types de composés ; les composés aromatiques et les composés azotés organiques initialement présents dans la charge.

Compte tenu de la présence de soufre et d'azote organiques présents dans la

charge le catalyseur de l'étape (a) va fonctionner en présence de quantités non négligeables de  $\text{NH}_3$  et d' $\text{H}_2\text{S}$  provenant respectivement de l'hydrodéazotation et de l'hydrodésulfuration des composés azotés organiques et soufrés organiques présents dans la charge.

5

Dans cette première étape qui réalise une hydrodéazotation, une hydrodésulfuration, une hydrogénation des aromatiques et un craquage de la charge à traiter, la charge est purifiée tout en permettant simultanément d'ajuster les propriétés de la base huile à la sortie de cette première étape en fonction de la qualité de la base huile que l'on veut obtenir en sortie du procédé. Avantageusement, on pourra effectuer ce réglage en jouant sur la nature et la qualité du catalyseur utilisé dans la première étape et/ou sur la température de cette première étape, de manière à élever le craquage et donc l'indice de viscosité de la base huile. Si on considère la fraction de point initial d'ébullition supérieur à  $340^\circ\text{C}$  (voire  $370^\circ\text{C}$ ), à la sortie de cette étape, son indice de viscosité obtenu après déparaffinage au solvant (méthyl-isobutyl cétone) à environ  $-20^\circ\text{C}$ , est de préférence compris entre 80 et 150, et mieux entre 90 et 140, voire 90 et 135. Pour obtenir de tels indices, en général la conversion de la charge en produits de craquage, à points d'ébullition inférieurs à  $340^\circ\text{C}$  (voir  $370^\circ\text{C}$ ) est au plus égale à environ 60% poids, voire au plus 50% poids.

10  
15  
20

Le support généralement est à base de (de préférence est constitué essentiellement) d'alumine ou de silice-alumine amorphe ; il peut également renfermer de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane ou une combinaison de ces oxydes. De préférence, le support est acide. La fonction hydro-déshydrogénante est remplie de préférence par au moins un métal ou composé de métal des groupes VIII et VI de préférence choisi(s) parmi ; molybdène, tungstène, nickel et cobalt.

25  
30

Ce catalyseur pourra contenir avantageusement au moins un élément compris dans l'ensemble formé par les éléments phosphore, bore et silicium.

35

Les catalyseurs préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le

bore, le silicium, ou encore les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine, ou sur silice-alumine-oxyde de titane dopés par au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore et le silicium.

- 5 Les catalyseurs encore plus préférés sont ceux contenant du phosphore, ceux contenant du phosphore et du bore, ceux contenant du phosphore, du bore et silicium, ainsi que ceux contenant du bore et du silicium. Les catalyseurs qui conviennent pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention peuvent également avantageusement contenir au moins un élément du groupe V B  
10 (Niobium par exemple) et/ou moins un élément du groupe VII A (fluor par exemple) et/ou au moins un élément du groupe VII B (rhénium, manganèse par exemple).

De préférence, le phosphore, bore, silicium sont introduits en tant qu'élément  
15 promoteur.

L'élément promoteur et, en particulier le silicium introduit sur le support selon l'invention, est principalement localisé sur la matrice du support et peut-être caractérisé par des techniques telles que la microsonde de Castaing (profil de  
20 répartition des divers éléments), la microscopie électronique par transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseur, ou bien encore par l'établissement d'une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique. Ces analyses locales vont fournir la localisation des divers éléments, en particulier la localisation de l'élément  
25 promoteur, notamment la localisation de la silice amorphe due à l'introduction du silicium sur la matrice du support. La localisation du silicium dans la charpente de la zéolithe contenue dans le support est aussi révélée. Par ailleurs, une estimation quantitative des teneurs locales en silicium et autres éléments peut-être effectuée.

30 D'autre part, la RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  à rotation à l'angle magique est une technique qui permet de détecter la présence de silice amorphe introduite dans le catalyseur.

La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB (W, Mo préférés) et VIII (Co, Ni préférés) est comprise entre 1-40%, voire 5 et 40% en poids et de préférence entre 7 et 30% et le rapport pondéral exprimé en oxyde  
35

métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 20 et 1.25 et encore plus préféré entre 10 et 2. La teneur du catalyseur en élément dopant est d'au moins 0,1% poids et est inférieur à 60%. La teneur du catalyseur en phosphore (oxyde) est  
5 généralement d'au plus 20% pds, de préférence de 0,1-15%, la teneur en bore (oxyde) est généralement d'au plus 20% pds, de préférence de 0,1-15%, et la teneur en silicium (oxyde et hors matrice) est généralement d'au plus 20% pds, de préférence 0,1-15%.

10 La teneur du catalyseur en élément du Groupe VII A est d'au plus 20% pds, de préférence de 0,1-15%, la teneur en élément du Groupe VII B est d'au plus 50% pds, de préférence de 0,01-30% et la teneur en élément du Groupe V B d'au plus 60%pds, de préférence 0,1-40%.

15 Ainsi des catalyseurs avantageux selon l'invention contiennent au moins un élément choisi parmi Co et Ni, au moins un élément choisi parmi Mo et W, et au moins un élément dopant choisi parmi P, B, Si, lesdits éléments étant déposés sur un support.

D'autres catalyseurs préférés contiennent comme éléments dopants du  
20 phosphore et du bore déposés sur un support à base d'alumine.

D'autres catalyseurs préférés contiennent comme éléments dopants du bore et du silicium déposés sur un support à base d'alumine.

D'autres catalyseurs préférés contiennent également du phosphore, en plus du bore et/ou du silicium.

25 De préférence, tous ces catalyseurs contiennent au moins un élément du GVIII choisi parmi Co et Ni, et au moins un élément du GVIB choisi parmi W et Mo.

### **Etape (b) : Etape de séparation des produits formés**

L'effluent obtenu à l'issue de cette première étape est envoyé (étape b) à un  
30 train de séparation comprenant un moyen de séparation des gaz (par exemple un séparateur gaz-liquide) permettant de séparer les gaz tels que l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ), l'ammoniac ( $NH_3$ ) formés, ainsi que les hydrocarbures gazeux jusqu'à 4 atomes de carbone. On récupère alors au moins un effluent contenant les produits à point d'ébullition supérieur à 340°C.

Avantageusement, après la séparation gaz-liquide, l'effluent subi une séparation des composés à point d'ébullition inférieur à 150°C (essence), généralement réalisée par strippage et/ou distillation atmosphérique.

De préférence, l'étape (b) de séparation se termine par une distillation sous vide.

Le train de séparation peut donc être réalisé de différentes manières.

Il peut par exemple comporter un strippeur pour séparer l'essence formée lors de l'étape (a) et l'effluent résultant est envoyé dans une colonne distillation sous vide pour récupérer au moins une fraction huile et également les distillats moyens.

Dans un autre mode de réalisation, le train de séparation peut comporter avant la distillation sous vide, une distillation atmosphérique de l'effluent issu du séparateur ou du strippeur .

Au niveau de la distillation atmosphérique, il est récupéré au moins une fraction distillat moyen. Au moins une fraction essence est obtenue au niveau du strippeur ou de la distillation atmosphérique. Le résidu de distillation atmosphérique est envoyé en distillation sous vide.

La distillation sous vide permet d'obtenir la ou les fractions huiles de grades différents selon les besoins de l'exploitant.

Il est ainsi obtenu au moins une fraction huile dont le point initial d'ébullition est supérieur à 340°C, et mieux supérieure à 370°C, ou encore 380°C, ou encore 400°C.

Cette fraction possède, après déparaffinage au solvant (méthyl-isobutyl cétone) à environ -20°C, un VI d'au moins 80 et généralement compris entre 80 et 150 et de mieux entre 90 et 140, voire 90 et 135.

Selon l'invention, cette fraction (résidu) sera ensuite traitée seule ou en mélange avec une ou plusieurs autres fractions dans l'étape de déparaffinage catalytique.

L'étape (a) conduit aussi à la production de composés ayant des points d'ébullitions inférieurs qui peuvent être avantageusement récupérés lors de

l'étape (b) de séparation. Ils comprennent au moins une coupe essence et au moins une coupe distillat moyen (par exemple 150-380°) qui présente généralement un point d'écoulement inférieur à -20°C et un indice de cétane supérieur à 48.

5

Dans un autre mode de réalisation plus axé sur un objectif de production de distillats moyens à très faible point d'écoulement, le point de coupe est abaissé, et par exemple au lieu de couper à 340°C, on pourra par exemple inclure les gasoils et éventuellement les kérosènes dans la fraction contenant les composés bouillant au-dessus de 340°C. Par exemple on obtient une fraction à point initial d'ébullition initial d'au moins 150°C. Cette fraction sera alors envoyée en déparaffinage.

10

D'une façon générale, on appelle dans ce texte distillats moyens, la (les) fraction(s) à point d'ébullition initial d'au moins 150°C et final allant jusqu'avant l'huile (le résidu), c'est-à-dire généralement jusqu'à 340°C, ou de préférence à environ 380°C.

15

### **Etape (c) : Hydrodéparaffinage catalytique (HDPC)**

Au moins une fraction contenant les composés bouillant au-dessus de 340°C, telle que définie ci-dessus, issue de l'étape (b) est alors soumise seule ou en mélange avec d'autres fractions issues de l'enchaînement des étapes (a) et (b) du procédé selon l'invention, à une étape de déparaffinage catalytique en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodéparaffinage comportant une fonction acide et une fonction métallique hydro-déshydrogénante et au moins une matrice.

20

Notons que les composés bouillant au-dessus de 340°C sont de préférence toujours soumis au déparaffinage catalytique, quel que soit le mode de séparation choisi dans l'étape (b).

25

La fonction acide est assurée par au moins un tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes T. Les atomes T sont les atomes tétraédriques constitutifs du tamis moléculaire et peuvent être au moins un des éléments contenus dans l'ensemble suivant des

30

35

atomes (Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga). Dans les anneaux constitutifs des ouvertures de canaux, les atomes T, définis précédemment, alternent avec un nombre égal d'atomes d'oxygène. Il est donc équivalent de dire que les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes d'oxygène ou formées  
5 d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes T.

Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodépaffinage peut aussi comporter d'autres types de canaux mais dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent moins de 10 atomes T  
10 ou atomes d'oxygène.

Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur possède en outre une largeur de pont, distance entre deux ouvertures de pores, telle que définie précédemment, qui est d'au plus 0,75 nm ( $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ) de préférence  
15 comprise entre 0,50 nm et 0,75 nm, de manière encore plus préférée entre 0,52 nm et 0,73 nm.

La mesure de largeur de pont est réalisée en utilisant un outil de graphisme et de modélisation moléculaire tel que Hyperchem ou Biosy.n, qui permet de  
20 construire la surface des tamis moléculaires en question et, en tenant compte des rayons ioniques des éléments présents dans la charpente du tamis, de mesurer la largeur de pont.

Le catalyseur convenant pour ce procédé est caractérisé par un test catalytique dit test standard de transformation du n-décane pur qui est réalisé sous une  
25 pression partielle de 450 kPa d'hydrogène et une pression partielle de n-C<sub>10</sub> de 1,2 kPa soit une pression totale de 451,2 kPa en lit fixe et avec un débit de n-C<sub>10</sub> constant de 9,5 ml/h, un débit total de 3,6 l/h et une masse de catalyseur de 0,2 g. La réaction est réalisée en flux descendant. Le taux de  
30 conversion est réglé par la température à laquelle se déroule la réaction. Le catalyseur soumis au dit test est constitué de zéolithe pure pastillée et de 0,5% poids de platine.

Le n-décane en présence du tamis moléculaire et d'une fonction hydrodés-  
35 déshydrogénante va subir des réactions d'hydroisomérisation qui vont produire des produits isomérisés à 10 atomes de carbone, et des réactions

d'hydrocraquage conduisant à la formation de produits contenant moins de 10 atomes de carbone.

Dans ces conditions un tamis moléculaire utilisé dans l'étape d'hydrodéparaffinage selon l'invention doit présenter les caractéristiques physico-chimiques décrites ci-dessus et conduire, pour un rendement en produits isomérisés du n-C<sub>10</sub> de l'ordre de 5% poids (le taux de conversion est réglé par la température), à un rapport 2-méthylnonane/5-méthylnonane supérieur à 5 et de préférence supérieur à 7.

L'utilisation de tamis moléculaires ainsi sélectionnés, dans les conditions décrites ci-dessus, parmi les nombreux tamis moléculaires existants déjà, permet notamment la production de produits à faible point d'écoulement et haut indice de viscosité avec de bons rendements dans le cadre du procédé selon l'invention.

Les tamis moléculaires pouvant entrer dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage catalytique sont, à titre d'exemples, les zéolithes suivantes : Ferrierite, NU-10, EU-13, EU-1, ZSM-48 et les zéolites de même type structural.

De préférence les tamis moléculaires entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage sont compris dans l'ensemble formé par la ferrierite et la zéolithe EU-1.

La teneur pondérale en tamis moléculaire dans le catalyseur d'hydrodéparaffinage est comprise entre 1 et 90 %, de préférence entre 5 et 90% et de manière encore plus préférée entre 10 et 85 %.

Les matrices utilisées pour réaliser la mise en forme du catalyseur sont à titre d'exemples et de façon non limitative, les gels d'alumine, les aluminés, la magnésie, les silice-aluminés amorphes, et leurs mélanges. Des techniques telles que l'extrusion, le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées pour réaliser l'opération de mise en forme.

Le catalyseur comporte aussi une fonction hydro-déshydrogénante assurée, par exemple, par au moins un élément du groupe VIII et de préférence au moins un élément compris dans l'ensemble formé par le platine et le palladium.

La teneur pondérale en métal non noble du groupe VIII, par rapport au catalyseur final, est comprise entre 1 et 40% de préférence entre 10 et 30%. Dans ce cas, le métal non noble est souvent associé à au moins un métal du groupe VIB (Mo et W préférés). S'il s'agit d'au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur pondérale, par rapport au catalyseur final, est inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3% et de manière encore plus préférée inférieure à 1,5%.

Dans le cas de l'utilisation de métaux nobles du groupe VIII, le platine et/ou le palladium sont de préférence localisés sur la matrice, définie comme ci-dessus.

Le catalyseur d'hydrodéparaffinage selon l'invention peut en outre contenir de 0 à 20%, de préférence de 0 à 10% poids (exprimées en oxydes) phosphore. La combinaison de métal (aux) du groupe VI B et/ou de métal (aux) du groupe VIII avec le phosphore est particulièrement avantageux.

Si on considère la fraction de l'effluent à point d'ébullition initial supérieur à 340°C qui peut être obtenue à l'issue des étapes (a) et (b) du procédé selon l'invention et qui est à traiter dans cette étape (c) d'hydrodéparaffinage, elle possède les caractéristiques suivantes : un point d'ébullition initial supérieur à 340°C et de préférence supérieur à 370°C, un point d'écoulement d'au moins 15°C, une teneur en azote inférieure à 10 ppm poids une teneur en soufre inférieure à 50 ppm poids, de façon préférée inférieure à 20 ppm, ou mieux encore à 10 ppm poids, un indice de viscosité obtenu après déparaffinage au solvant (méthyl-isobutyl cétone) à environ -20°C, qui est au moins égal à 80, de préférence compris entre 80 et 150, et mieux entre 90 et 140, voire 90 et 135, une teneur en composés aromatiques inférieure à 15% et de préférence inférieure à 10% poids, une viscosité à 100°C supérieure ou égale à 3 cSt (mm<sup>2</sup>/s).

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrodéparaffinage du procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 200 et 500°C et de préférence entre 250 et 470°C, avantageusement 270-430°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 (ou 0,2) et 25 MPa (10<sup>6</sup> Pa) et de préférence entre 0,5 (1,0) et 20 MPa ;

- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 50 et de préférence entre environ 0,1 et environ 20 h<sup>-1</sup> et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 10 h<sup>-1</sup>.

Elles sont choisies de façon à obtenir le point d'écoulement recherché.

Le contact entre la charge entrant en déparaffinage et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

#### **Etape (d) : Hydrofinition (Hydrofinishing)**

L'effluent en sortie de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique est, de préférence dans sa totalité et sans distillation intermédiaire, envoyé sur un catalyseur d'hydrofinishing en présence d'hydrogène de manière à réaliser une hydrogénation poussée des composés aromatiques qui nuisent à la stabilité des huiles et des distillats. Cependant, l'acidité du catalyseur doit être suffisamment faible pour ne pas conduire à la formation trop importante de produits de craquage de point d'ébullition inférieur à 340°C de manière à ne pas dégrader les rendements finaux notamment en huiles.

Le catalyseur utilisé dans cette étape comporte au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique. Les fonctions métalliques fortes : platine et/ou palladium, ou des combinaisons nickel-tungstène, nickel-molybdène seront avantageusement utilisées pour réaliser une hydrogénation poussée des aromatiques.

Ces métaux sont déposés et dispersés sur un support de type oxyde amorphe ou cristallin, tel que par exemple, les alumines, les silices, les silice-alumines. Le support ne contient pas de zéolithe.

Le catalyseur d'hydrofinition (HDF) peut aussi contenir au moins un élément du groupe VII A de la classification périodique des éléments. De façon préférée ces catalyseurs contiennent du fluor et/ou du chlore.

Les teneurs pondérales en métaux sont comprises entre 10 et 30% dans le cas des métaux non-nobles et inférieures à 2%, de manière préférée comprise entre 0,1 et 1,5%, et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 1,0% dans le cas des métaux nobles.

La quantité totale d'halogène est comprise entre 0,02 et 30 % pds avantageusement 0,01 à 15 %, ou encore à 0,01 à 10 %, de préférence 0,01 à 5 %.

On pourra citer parmi les catalyseurs utilisables dans cette étape d'HDF, et conduisant à d'excellentes performances, et notamment pour l'obtention d'huiles médicinales, les catalyseurs contenant au moins un métal noble du groupe VIII (platine par exemple) et au moins un halogène (chlore et/ou fluor), la combinaison chlore et fluor étant préférée. Un catalyseur préféré est constitué de métal noble, chlore, fluor et alumine.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrofinition du procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 180 et 400°C et de préférence entre 210 et 350°C, avantageusement 220-320°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa ( $10^6$  Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa;
- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0,1 et environ 30 h<sup>-1</sup>.

Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

Généralement la température de l'étape d'HDF est inférieure à la température de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC). La différence THDPC-THDF est généralement comprise entre 20 et 200, et de préférence entre 30 et 100°C.

**Etape (e) : Séparation**

L'effluent en sortie de l'étape d'HDF, est envoyé dans un train de séparation ou de distillation, qui comporte une séparation des gaz (par exemple au moyen d'un séparateur gaz-liquide) permettant de séparer des produits liquides les gaz tels que l'hydrogène et les hydrocarbures gazeux comportant de 1 à 4 atomes de carbone. Ce train de séparation peut également comprendre une séparation des composés à point d'ébullition inférieur à 150°C (essence) formés lors des étapes précédentes (par exemple un stripping et/ou une distillation atmosphérique). L'étape (e) de séparation se termine par une distillation sous vide pour récupérer au moins une fraction huile. Les distillats moyens formés lors des étapes précédentes sont également récupérés lors de la séparation de l'étape (e).

Le train de séparation peut être réalisé de différentes manières.

Il peut par exemple comporter un strippeur pour séparer l'essence formée lors de l'étape (a) et l'effluent résultant est envoyé dans une colonne distillation sous vide pour récupérer au moins une fraction huile et également les distillats moyens.

Dans un autre mode de réalisation, le train de séparation peut comporter avant la distillation sous vide, une distillation atmosphérique de l'effluent issu du séparateur ou du strippeur.

Au niveau de la distillation atmosphérique, il est récupéré au moins une fraction distillat moyen (ce sont les distillats formés lors des étapes précédentes). Au moins une fraction essence est obtenue au niveau du strippeur ou de la distillation atmosphérique. Le résidu de distillation atmosphérique est envoyé en distillation sous vide.

La distillation sous vide permet d'obtenir la ou les fractions huiles de grades différents selon les besoins de l'exploitant.

Toutes les combinaisons sont possibles, les points de coupe étant ajustés par l'exploitant en fonction de ses besoins (spécifications produits par exemple).

Cette séparation permet aussi d'affiner les caractéristiques de la fraction huile telles que par exemple NOACK, viscosité, en choisissant le point de coupe entre le gasoil et la fraction huile.

35

Les huiles de bases obtenues selon ce procédé présentent le plus souvent un

point d'écoulement inférieur à  $-10^{\circ}\text{C}$ , une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %, un VI supérieur à 95, de préférence supérieur à 105 et de manière encore plus préférée supérieur à 120, une viscosité d'au moins 3,0 cSt à  $100^{\circ}\text{C}$ , une couleur ASTM D1500 inférieure à 1 et de préférence inférieure à 0,5, et une stabilité aux UV telle que l'accroissement de la couleur ASTM D1500 est compris entre 0 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2,5.

Le test de stabilité aux UV, adapté des procédés ASTM D925-55 et D1148-55, fournit une méthode rapide pour comparer la stabilité des huiles de lubrification exposées à une source de rayons ultraviolets. La chambre d'essai est constituée d'une enceinte métallique munie d'un plateau tournant qui reçoit les échantillons d'huiles. Une ampoule produisant les mêmes rayons ultraviolets que ceux de la lumière solaire et placée au sommet de la chambre d'essai est dirigée vers le bas sur les échantillons. Parmi les échantillons est incluse une huile standard à caractéristiques U.V connues. La couleur ASTM D1500 des échantillons est déterminée à  $t=0$  puis après 45 h d'exposition à  $55^{\circ}\text{C}$ . Les résultats sont transcrits pour l'échantillon standard et les échantillons de l'essai comme suit :

- a) couleur initiale ASTM D1500,
- b) couleur finale ASTM D1500,
- c) accroissement de la couleur,
- d) trouble,
- e) précipité.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il permet aussi d'obtenir des huiles blanches médicinales. Les huiles blanches médicales sont des huiles minérales obtenues par un raffinage poussé du pétrole, leur qualité est soumise à différentes réglementations qui visent à garantir leur innocuité pour des applications pharmaceutiques, elles sont dépourvues de toxicité et se caractérisent par leur densité et leur viscosité. Les huiles blanches médicinales comprennent essentiellement des hydrocarbures saturés, elles sont chimiquement inertes et leur teneur en hydrocarbures aromatiques est faible. Une attention particulière est portée aux composés aromatiques et notamment à 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques (P.A.H. pour l'abréviation anglo-saxonne de polycyclic aromatic hydrocarbons) qui sont toxiques et présents à

des concentrations d'une partie par milliard en poids de composés aromatiques dans l'huile blanche. Le contrôle de la teneur totale en aromatiques peut être effectué par la méthode ASTM D 2008, ce test d'adsorption UV à 275, 292 et 300 nanomètres permet de contrôler une absorbance inférieure respectivement à 0,8, 0,4 et 0,3. Ces mesures sont effectuées avec des concentrations de 1g d'huile par litre, dans une cuve de 1 cm. Les huiles blanches commercialisées se différencient par leur viscosité mais aussi par leur brut d'origine qui peut être paraffinique ou naphténique, ces deux paramètres vont induire des différences à la fois dans les propriétés physico-chimiques des huiles blanches considérées mais aussi dans leur composition chimique.

Actuellement les coupes huiles, qu'elles proviennent soit de la distillation directe d'un pétrole brut suivi d'une extraction des composés aromatiques par un solvant, ou qu'elles soient issues de procédé d'hydrosolubilisation catalytique ou d'hydrocraquage, contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques. Dans le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés, les huiles blanches dites médicinales doivent avoir une teneur en aromatiques inférieure à un seuil imposé par la législation de chacun des pays. L'absence de ces composés aromatiques dans les coupes huiles se traduit par une spécification de couleur Saybolt qui doit être sensiblement d'au moins 30 (+30), une spécification maximale d'adsorption U.V. qui doivent être inférieures à 1,60 à 275 nm sur un produit pur en cuve de 1 centimètre et une spécification maximale d'absorption des produits d'extraction par du DMSO qui doit être inférieure à 0,1 pour le marché américain (Food and Drug Administration, norme n° 1211145). Ce dernier test consiste à extraire spécifiquement des hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'aide d'un solvant polaire, souvent le DMSO, et à contrôler leur teneur dans l'extrait par une mesure d'absorption UV dans le domaine 260-350 nm.

Par ailleurs, les huiles blanches médicinales doivent aussi satisfaire au test des matières carbonisables (ASTM D565). Il consiste à chauffer et agiter un mélange d'huile blanche et d'acide sulfurique concentré. Après décantation des phases, la couche acide doit avoir une coloration moins intense que celle d'une solution colorée de référence ou que celle résultant de la combinaison de deux verres colorés jaune et rouge.

Les distillats moyens issus de l'enchaînement des étapes du procédé selon

l'invention ont des points d'écoulement inférieures ou égaux à  $-10^{\circ}\text{C}$  et généralement à  $-20^{\circ}\text{C}$ , des teneurs en aromatiques faibles (au plus 2 % poids), des teneurs en poly aromatiques (di et plus) inférieures à 1 % poids et pour les gasoils, un indice de cétane supérieur à 50, et même supérieur à 52.

5

Un autre avantage du procédé selon l'invention est que la pression totale peut être la même dans tous les réacteurs des étapes (c) et (d) d'où la possibilité de travailler en série et donc de générer des économies de coût.

10 La présente invention a trait également à une installation utilisable pour la mise en œuvre du procédé ci dessus décrit.

L'installation comporte :

- une zone d'hydrosolubilisation (2) contenant un catalyseur d'hydrosolubilisation, et ayant au moins une conduite (1) pour amener la charge à traiter
- 15 - un train de séparation comportant au moins un moyen de séparation des gaz (4) muni d'une conduite (3) amenant l'effluent issu de la zone (2), ledit moyen étant muni d'au moins une conduite (5) pour l'évacuation des gaz, au moins un moyen (7) de séparation des composés à point d'ébullition inférieur à  $150^{\circ}\text{C}$ , ledit moyen étant muni d'au moins une conduite (8) pour  
20 la sortie de la fraction contenant les composés bouillant au dessous de  $150^{\circ}\text{C}$ , et d'au moins une conduite (9) pour évacuer un effluent contenant des composés bouillant à au moins  $150^{\circ}\text{C}$ , ledit train comportant également au moins une colonne de distillation sous vide (10) pour traiter ledit effluent, ladite colonne étant munie d'au moins une conduite (11) pour la sortie d'au  
25 moins une fraction huile,
- une zone de désaraffinage catalytique (15) pour traiter au moins une fraction huile, et munie d'au moins une conduite (16) pour évacuer l'effluent désaraffiné,
- une zone d'hydrofinition (17) pour traiter l'effluent désaraffiné de la conduite  
30 (16), et munie d'au moins une conduite (18) pour évacuer l'effluent hydrofini,
- un train de séparation final comportant au moins un moyen de séparation des gaz (19) muni d'au moins une conduite (18) amenant l'effluent hydrofini, ledit moyen étant muni d'au moins une conduite (20) pour l'évacuation des

gaz, au moins un moyen (22) de séparation des composés à point d'ébullition inférieur à 150°C, ledit moyen étant d'au moins une conduite (24) pour la sortie de la fraction contenant les composés bouillant au-dessous de 150°C, et d'au moins une conduite (25) pour évacuer un effluent contenant des composés bouillant à au moins 150°C, ledit train comportant également au moins une colonne de distillation sous vide (26) pour traiter ledit effluent, ladite colonne étant munie d'au moins une conduite (28) pour la sortie d'au moins une fraction huile.

10 On suivra mieux la description à partir de la figure 1.

La charge entre par la conduite (1) dans la zone d'hydroraffinage (2) qui comporte un ou plusieurs lits catalytiques de catalyseur d'hydroraffinage, agencée en un ou plusieurs réacteurs.

15 L'effluent sortant par la conduite (3) de la zone d'hydroraffinage est envoyé dans un train de séparation. Selon la figure 1, ce train comporte un moyen de séparation (4) pour séparer les gaz légers ( $H_2S$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$ ...C1-C4) évacués par la conduite (5).

20 L'effluent « dégazé » est amené par la conduite (6) dans un moyen de séparation des composés à point d'ébullition inférieur à 150°C, qui est par exemple un strippeur (7) muni d'une conduite (8) pour évacuer le fraction 150- et d'une conduite (9) pour amener l'effluent strippé dans une colonne (10) de distillation sous vide.

25 Ladite colonne permet de séparer au moins une fraction huile évacuée par exemple par la conduite (11) et par au moins une conduite (12), il sort au moins une fraction distillat moyen. Eventuellement, selon les besoins de l'exploitant, il peut être séparé des fractions huiles légères à grades différents sortant sur la figure 1 dans les conduites (13) (14).

30 La fraction huile obtenue dans la conduite (11) est envoyée dans la zone de déparaffinage catalytique (15) qui comporte un ou plusieurs lits catalytiques de catalyseur de déparaffinage catalytique, agencée en un ou plusieurs réacteurs.

Les fractions huiles des conduites (13) (14) peuvent également être envoyées

dans la zone (12), seules ou en mélange entre elles ou avec l'huile plus lourde de la conduite (11).

L'effluent déparaffiné ainsi obtenu est évacué dans sa totalité de la zone (15) par la conduite (16).

- 5 Il est ensuite traité dans la zone d'hydrofinition (17) qui comporte un ou plusieurs lits catalytiques de catalyseur d'hydrofinition, agencée en un ou plusieurs réacteurs.

L'effluent hydrofini ainsi obtenu est évacué par la conduite (18) vers le train de séparation final.

- 10 Sur la figure 1, ce train comporte un moyen de séparation (19) pour séparer les gaz légers évacués par la conduite (20).

- L'effluent « dégazé » est amené par la conduite (21) dans une colonne de distillation. Sur la figure 1, il s'agit d'une colonne de distillation atmosphérique (22) pour séparer une ou des fractions distillats moyens évacués par, par exemple, une conduite (23) et éventuellement une fraction essence évacuée  
15 par une conduite (24).

- Sur la figure 1, le résidu de la distillation atmosphérique sorti par la conduite (25) est envoyé dans une colonne de distillation sous vide (26) qui sépare une ou des fractions huiles légères (selon les besoins de l'exploitant) évacuée par  
20 au moins une conduite, par exemple, une conduite (27) et permet de récupérer une fraction huile de base par la conduite (28).

Sur la figure 2, un autre mode de réalisation de la séparation a été représenté. On se décrira pas tous les éléments qu'on reconnaîtra aux signes de référence, mais seulement les séparations.

- 25 Dans la figure 2, l'effluent issu de la zone (2) qui a été dégazé est amené par la conduite (6) dans une colonne de distillation (30) qui est ici une colonne de distillation atmosphérique.

- Dans cette colonne sont séparées une ou des fractions essence et/ou distillats moyens sortant par les conduites (31) , (32) sur la figure 2, et le résidu contenant les produits lourds (point d'ébullition généralement supérieur à  
30 340°C, voire à 370°C ou plus) est évacué par la conduite (33).

Ce résidu est, selon la figure 2, envoyé dans une colonne de distillation sous vide (10) de laquelle est séparée une fraction huile par la conduite (11) et éventuellement par une ou des conduites (34) (35) par exemple sortent une ou des fractions huiles légères de grades différents, lorsque l'exploitant a souhaité leur obtention.

Dans la figure 2, le train de séparation final comporte un moyen de séparation des gaz (19) dans lequel entre l'effluent hydrofini par la conduite (18) et en ressort « dégazé » par la conduite (21).

Cet effluent dégazé est envoyé dans un strippeur (36) muni d'une conduite (37) pour évacuer la fraction 150° et d'une conduite (38) par laquelle sort l'effluent strippé. Ledit effluent est envoyé dans une colonne de distillation sous vide (26) qui permet de séparer une fraction base huile par la conduite (28) et au moins une fraction plus légère. Ici, ces fractions plus légères sont par exemple des huiles légères évacuées par les conduites (39) (40) et une seule fraction évacuée par la conduite (41) et contenant l'essence et les distillats moyens.

On comprendra que toutes les combinaisons des trains de séparation sont possibles pourvu que le train comprenne un moyen pour évacuer les gaz légers, un moyen pour séparer la fraction 150° (stripper, distillation atmosphérique) et une distillation sous vide pour séparer la fraction contenant les produits à point d'ébullition supérieur à 340°C (fraction huile ou base huile). Généralement, les colonnes sous vide utilisées directement après le strippeur sont réglées pour séparer en tête des fractions à point d'ébullition inférieur à 340°C, ou à 370°C ou plus (380°C par exemple). En fait, l'exploitant règlera les points de coupe en fonction des produits à obtenir et par exemple s'il veut produire des huiles légères.

L'enchaînement plus classique séparateur, colonne de distillation atmosphérique et colonne de distillation sous vide est plus souvent utilisé pour le train de séparation final.

La combinaison de la figure 1 est particulièrement intéressante au niveau qualité de la séparation (et donc des produits obtenus) pour un coût très

optimisé (économie d'une colonne).

### Revendications

1. Procédé pour la production d'huiles et de distillats moyens à partir d'une charge contenant plus de 200ppm pds d'azote et plus de 500ppm pds de soufre, et dont au moins 20% volume bout au-dessus de 340°C, la charge est choisie dans le groupe formé par les distillats sous vide issus de distillation directe du brut ou d'unités de conversion, les résidus d'hydrocraquage, les distillats sous vide provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de résidus atmosphériques ou de résidus sous vide, les huiles désasphaltées ou leurs mélanges, comportant les étapes suivantes :
  - (a) hydrosolubilisation de la charge, réalisé à une température de 330°-450°C, sous une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-10h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000, en présence d'un catalyseur amorphe comprenant un support et au moins un métal non-noble du groupe VIII, au moins un métal du groupe VI B, et au moins un élément dopant choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium, la conversion étant d'au plus 60 % pds,
  - (b) à partir de l'effluent obtenu dans l'étape (a) séparation des gaz et les composés à point d'ébullition inférieur à 150°C, suivie d'une séparation des composés à point d'ébullition inférieur à 150°C,
  - (c) désasphaltage catalytique d'une partie au moins de l'effluent à l'issue de l'étape (b) et qui contient des composés à point d'ébullition supérieur à 340°C, réalisé à une température de 200-500°C, sous une pression totale de 1-25MPa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50h<sup>-1</sup>, avec 50-2000l d'hydrogène/l de charge, et en présence d'un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant et au moins un tamis moléculaire,
  - (d) hydrofinition d'une partie au moins de l'effluent issu de l'étape (c) réalisé à une température de 180-400°C, sous une pression de 1-25MPa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-100h<sup>-1</sup>, en présence de 50-2000l d'hydrogène/l de charge, et en présence d'un catalyseur amorphe au moins un métal hydro-déshydrogénant et au moins un halogène.
  - (e) séparation de l'effluent obtenu dans l'étape (d) pour obtenir au moins une fraction huile.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur d'hydroraffinage contient au moins un élément choisi parmi Co et Ni, au moins un élément choisi parmi Mo et W, et au moins un élément dopant choisi parmi P, B, Si, lesdits éléments étant déposés sur un support.
- 5 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le catalyseur d'hydroraffinage contient comme éléments dopants du phosphore et du bore déposés sur un support à base d'alumine.
- 10 4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le catalyseur d'hydroraffinage contient comme éléments dopants du bore et du silicium déposés sur un support à base d'alumine.
- 15 5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le catalyseur contient également du phosphore.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le support du catalyseur d'hydroraffinage est un support acide.
- 20 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur d'hydroraffinage contient également au moins un élément choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VB, les éléments du groupe VIIA et les éléments du groupe VIIB.
- 25 8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel le catalyseur d'hydroraffinage contient au moins un élément choisi parmi le niobium, le fluor, le manganèse, le rhénium.
- 30 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le tamis moléculaire de l'étape (c) est choisi dans le groupe des zéolites formé par

ferrierite, NU-10, EU-13, EU-1, ZSM-48 et les zéolites de même type structural.

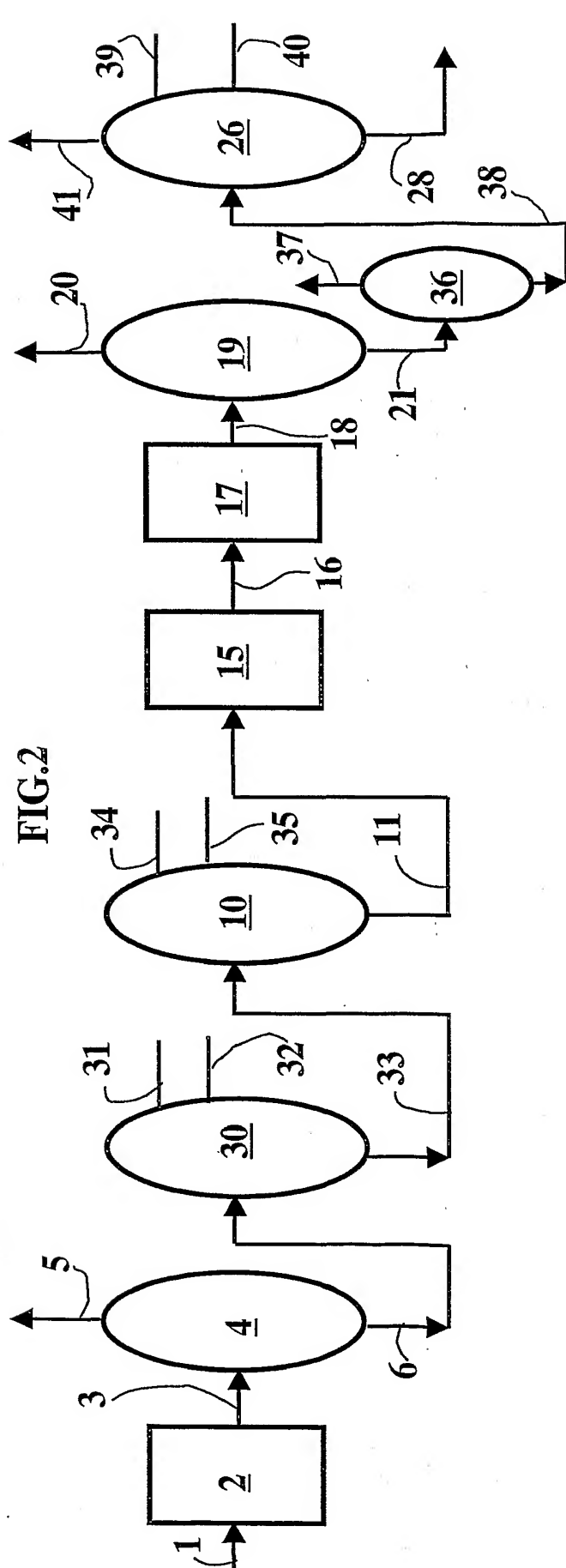
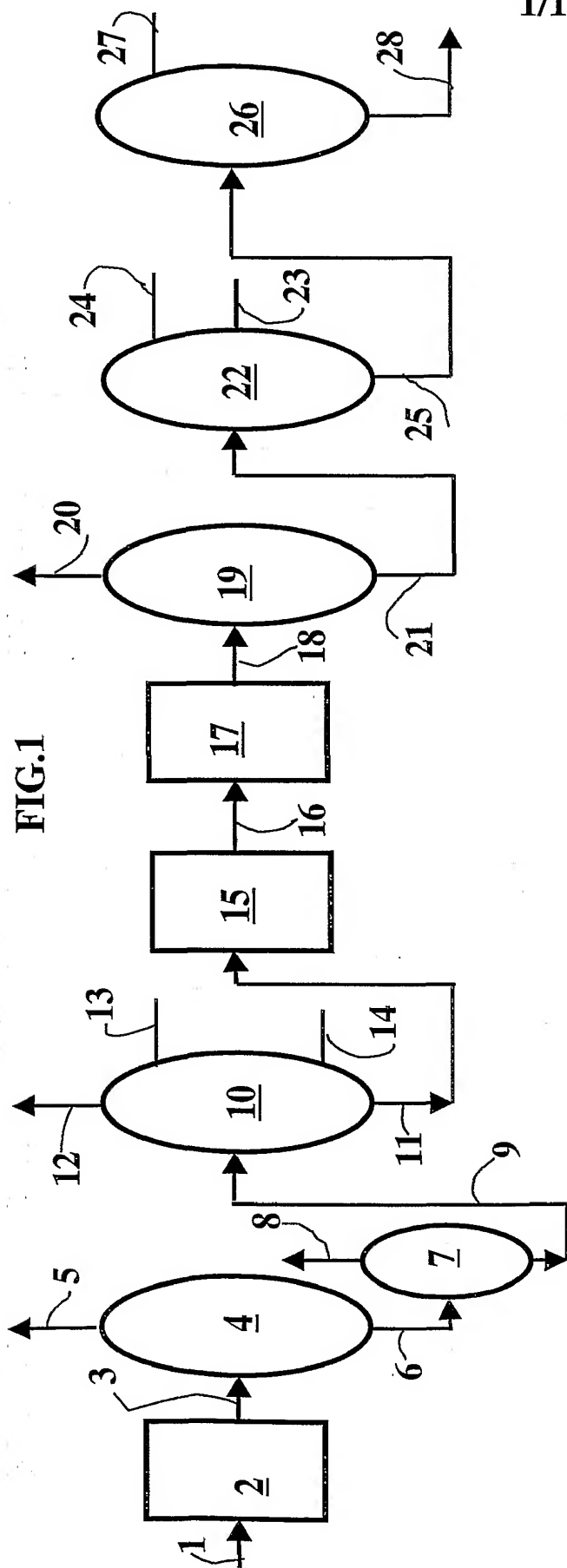
- 5 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur d'hydrofinition contient au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB, un support dépourvu de zéolite et au moins un élément du groupe VIIA.
- 10 11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel le catalyseur contient du platine, du chlore et du fluor.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel dans l'étape hydrosulfurage, la conversion en produits à points d'ébullition inférieurs à 340°C est au plus égale à 50% poids.
- 15 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape (b) et/ou l'étape (e) est réalisée par séparation gaz - liquide, puis stripping suivi de distillation sous vide.
- 20 14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel l'étape (b) et/ou l'étape (e) est réalisée par séparation gaz - liquide, puis distillation atmosphérique suivie d'une distillation sous vide.
- 25 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge est choisie dans le groupe formé par les distillats sous vide issus de distillation directe du brut ou d'unités de conversion, les résidus d'hydrocraquage, les distillats sous vide provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de résidus atmosphériques ou de résidus sous vide ou leurs mélanges.
- 30 16. Installation pour la production d'huiles et de distillats moyens comportant :

- une zone d'hydroraffinage (2) contenant un catalyseur d'hydroraffinage, et ayant au moins une conduite (1) pour amener la charge à traiter
- un train de séparation comportant au moins un moyen de séparation des gaz (4) muni d'une conduite (3) amenant l'effluent issu de la zone (2), ledit moyen étant muni d'au moins une conduite (5) pour l'évacuation des gaz, au moins un moyen (7) de séparation des composés à point d'ébullition inférieur à 150°C, ledit moyen étant muni d'au moins une conduite (8) pour la sortie de la fraction contenant les composés bouillant au dessous de 150°C, et d'au moins une conduite (9) pour évacuer un effluent contenant des composés bouillant à au moins 150°C, ledit train comportant également au moins une colonne de distillation sous vide (10) pour traiter ledit effluent, ladite colonne étant munie d'au moins une conduite (11) pour la sortie d'au moins une fraction huile,
- une zone de déparaffinage catalytique (15) pour traiter au moins une fraction huile, et munie d'au moins une conduite (16) pour évacuer l'effluent déparaffiné,
- une zone d'hydrofinition (17) pour traiter l'effluent déparaffiné de la conduite (16), et munie d'au moins une conduite (18) pour évacuer l'effluent hydrofini,
- un train de séparation final comportant au moins un moyen de séparation des gaz (19) muni d'au moins une conduite (18) amenant l'effluent hydrofini, ledit moyen étant muni d'au moins une conduite (20) pour l'évacuation des gaz, au moins un moyen (22) de séparation des composés à point d'ébullition inférieur à 150°C, ledit moyen étant d'au moins une conduite (24) pour la sortie de la fraction contenant les composés buoillant au-dessous de 150°C, et d'au moins une conduite (25) pour évacuer un effluent contenant des composés bouillant à au moins 150°C, ledit train comportant également au moins une colonne de distillation sous vide (26) pour traiter ledit effluent, ladite colonne étant munie d'au moins une conduite (28) pour la sortie d'au moins une fraction huile.

17. Installation selon la revendication 16 dans laquelle le moyen de séparation des gaz (4) (19) est un séparateur gaz – liquide.

18. Installation selon l'une des revendications 16 ou 17 dans laquelle le moyen de séparation (7) des composés à point d'ébullition inférieur à 150°C est un strippeur et que l'effluent strippé évacué par la conduite (9) est envoyé dans une colonne (10) de distillation sous vide, munie d'au moins une conduite (11) pour évacuer au moins une fraction huile et d'au moins une conduite (12) pour la sortie d'au moins une fraction distillat moyen.

19. Installation selon l'une des revendications 16 ou 17 dans laquelle le moyen de séparation (22) des composés à point d'ébullition inférieur à 150°C est une distillation atmosphérique, munie d'au moins une conduite (23) pour évacuer au moins une fraction distillat moyen, d'au moins une conduite (24) pour évacuer au moins une fraction essence, et d'au moins une conduite (25) pour la sortie du résidu, ledit étant envoyé dans une colonne (26) de distillation sous vide séparant au moins une fraction huile évacuée par au moins une conduite (28).



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/FR 01/02390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C10G65/04 C10G65/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 699 707 A (MOOREHEAD ERIC L ET AL) 13 October 1987 (1987-10-13) column 6, line 20 - line 31; claims 1-74	1,2,9-19
Y	column 11, line 8 - line 20	3-8
Y	US 6 071 402 A (DANOT MICHEL ET AL) 6 June 2000 (2000-06-06) the whole document	3-8
A	US 5 976 354 A (POWERS JOHN ROBERT ET AL) 2 November 1999 (1999-11-02) cited in the application the whole document	1-19
A	US 4 592 828 A (CHU YUNG F ET AL) 3 June 1986 (1986-06-03) the whole document	1-19
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2001

Date of mailing of the international search report

19/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Michiels, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No

PCT/FR 01/02390

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 217 407 A (BRITISH PETROLEUM CO) 6 September 1974 (1974-09-06) page 4, line 25 - line 30; claims 1-9 -----	1-19
A	US 4 747 932 A (MILLER STEPHEN J) 31 May 1988 (1988-05-31) the whole document -----	1-19

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

Int. Patent Application No  
PCT/FR 01/02390

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4699707	A	13-10-1987	US 4744884 A	17-05-1988
US 6071402	A	06-06-2000	EP 0850688 A1 JP 10192712 A	01-07-1998 28-07-1998
US 5976354	A	02-11-1999	NONE	
US 4592828	A	03-06-1986	NONE	
FR 2217407	A	06-09-1974	GB 1404406 A AU 6502174 A BE 810781 A4 CA 1016095 A1 DE 2404746 A1 FR 2217407 A2 IT 1046773 B JP 1155018 C JP 49112905 A JP 57047232 B NL 7401621 A US 3880746 A	28-08-1975 31-07-1975 08-08-1974 23-08-1977 15-08-1974 06-09-1974 31-07-1980 15-07-1983 28-10-1974 07-10-1982 12-08-1974 29-04-1975
US 4747932	A	31-05-1988	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la Convention Internationale No  
PCT/FR 01/02390

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C10G65/04 C10G65/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 699 707 A (MOOREHEAD ERIC L ET AL) 13 octobre 1987 (1987-10-13) colonne 6, ligne 20 - ligne 31; revendications 1-74	1,2,9-19
Y	colonne 11, ligne 8 - ligne 20 ---	3-8
Y	US 6 071 402 A (DANOT MICHEL ET AL) 6 juin 2000 (2000-06-06) le document en entier ---	3-8
A	US 5 976 354 A (POWERS JOHN ROBERT ET AL) 2 novembre 1999 (1999-11-02) cité dans la demande le document en entier --- -/-	1-19

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Michiels, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De e Internationale No  
PCT/FR 01/02390

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 592 828 A (CHU YUNG F ET AL) 3 juin 1986 (1986-06-03) le document en entier -----	1-19
A	FR 2 217 407 A (BRITISH PETROLEUM CO) 6 septembre 1974 (1974-09-06) page 4, ligne 25 - ligne 30; revendications 1-9 -----	1-19
A	US 4 747 932 A (MILLER STEPHEN J) 31 mai 1988 (1988-05-31) le document en entier -----	1-19

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: Internationale No

PCT/FR 01/02390

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4699707	A	13-10-1987	US 4744884 A	17-05-1988
US 6071402	A	06-06-2000	EP 0850688 A1	01-07-1998
			JP 10192712 A	28-07-1998
US 5976354	A	02-11-1999	AUCUN	
US 4592828	A	03-06-1986	AUCUN	
FR 2217407	A	06-09-1974	GB 1404406 A	28-08-1975
			AU 6502174 A	31-07-1975
			BE 810781 A4	08-08-1974
			CA 1016095 A1	23-08-1977
			DE 2404746 A1	15-08-1974
			FR 2217407 A2	06-09-1974
			IT 1046773 B	31-07-1980
			JP 1155018 C	15-07-1983
			JP 49112905 A	28-10-1974
			JP 57047232 B	07-10-1982
			NL 7401621 A	12-08-1974
			US 3880746 A	29-04-1975
US 4747932	A	31-05-1988	AUCUN	